

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : H01B 3/42, C08L 67/06	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/01300 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Januar 1992 (23.01.92)
---	----	--

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/01303

(22) Internationales Anmeldedatum: 12. Juli 1991 (12.07.91)

(30) Prioritätsdaten:
P 40 22 234.9 12. Juli 1990 (12.07.90) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HERBERTS GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG [DE/DE]; Christbusch 25, D-5600 Wuppertal 2 (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : BASTIAN, Udo [DE/DE]; Backhausfeld 25, D-4030 Ratingen 1 (DE). KRAUSE, Rainer [DE/DE]; In der Beek 67, D-5600 Wuppertal (DE). KIESSLING, Gerhard [DE/DE]; Sprockhöveler Str. 95, D-4320 Hattingen (DE).

(74) Anwalt: HRABAL, Ulrich; Türk Gille Hrabal, Brucknerstr. 20, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING FLEXIBLE, FIBRE-BASED, PROTECTIVE, AUXILIARY AND INSULATING MATERIALS FOR ELECTRICAL PURPOSES USING IMPREGNATING MATERIALS CURABLE BY HIGH-ENERGY RADIATION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FLEXIBLEN SCHUTZ-, HILFS- UND ISOLIERMATERIALIEN AUF FASERBASIS, FÜR ELEKTRISCHE ZWECKE UNTER VERWENDUNG VON DURCH ENERGIEREICHE STRAHLUNG HÄRTBAREN IMPRÄGNIERMASSEN

(57) Abstract

Process for producing flexible, fibre-based, impregnated, protective, auxiliary and insulating materials for electrical purposes, by applying impregnating agent to the material to be impregnated, followed by curing, characterized in that a solvent-free impregnating material containing one or more olefinically unsaturated, radically polymerizable polyesters, one or more radically polymerizable monomers as reactive thinners, one or more plasticizers and possibly one or more peroxide-free radical initiators is applied and then cured by high-energy radiation and, if necessary, further cured by heating.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von flexiblen, imprägnierten Schutz-, Hilfs- und Isoliermaterialien auf Faserbasis, für elektrische Zwecke, durch Aufbringen eines Imprägniermittels auf das zu imprägnierende Material und anschließende Härtung, dadurch gekennzeichnet, daß man auf das zu imprägnierende Material eine lösemittelfreie Imprägniermasse, die einen oder mehrere olefinisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Polyester, ein oder mehrere radikalisch polymerisierbare Monomere als Reaktivverdünner, einen oder mehrere Weichmacher, sowie gegebenenfalls einen oder mehrere peroxidfreie Radikalinitiatoren enthält, aufbringt und anschließend eine Härtung mit energiereicher Strahlung, sowie gegebenenfalls eine weitere Härtung durch Erwärmen vornimmt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Sowjet Union
CI	Côte d'Ivoire	LJ	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

1

5

Verfahren zur Herstellung von flexiblen Schutz-, Hilfs- und Isoliermaterialien auf Faserbasis, für elektrische Zwecke unter Verwendung von durch energiereiche Strahlung härtbaren Imprägniermassen

10

Die Erfindung betrifft das Gebiet der Herstellung von imprägnierten flexiblen Schutz-, Hilfs- und Isoliermaterialien auf Faserbasis, für elektrische Zwecke, insbesondere der Herstellung von

15

Gewebeschläuchen und von mit Gewebe umgebenen elektrischen Leitern.

20

In der Elektrotechnik werden verschiedene Fasermaterialien, wie Umwicklungen, Gespinste, Geflechte und Gewebe, beispielsweise aus Glasseide, Baumwolle oder Kunststoffen, wie Polyester, zu Isolierzwecken eingesetzt. Hierzu werden beispielsweise Geweschläuche unterschiedlicher Durchmesser erstellt, durch die anschließend elektrische oder optische Leiter geführt werden können, oder werden Litzen direkt mit Geweben umhüllt unter Bildung sogenannter Gewebelitzen. Zu Isolierzwecken und zur Abschirmung gegen Einflüsse durch Feuchtigkeit und Chemikalien, werden derartige Gewebe an der Außenseite mit Überzugsmitteln überzogen und anschließend gehärtet. Beispielsweise erfolgt in der Praxis eine Imprägnierung mit lösemittelhaltigen Lacken auf Polyurethanbasis. Bei der thermischen Aushärtung derartiger Imprägnierungsmassen treten Emissionen auf, die einerseits zu Umwelt-Problemen, zu Geruchsbelästigung und Toxizitätsproblemen führen, andererseits aber auch Materialverluste bedingen.

35

1 Gemäß der DE-A-27 06 639 werden Prepregs aus faserförmigen Materialien
und flüssigen Epoxidharzen hergestellt, die den Einsatz niedermolekularer
toxischer Epoxide erfordern und starr und thermisch wenig stabil sind.
5 In der EP-A-0 023 634 werden starre Formkörper beschrieben, die durch
thermische Vorhärtung und Aushärtung mit UV-Strahlung von Polyesterharzen
zwischen zwei Folien hergestellt werden. Bei der thermischen Vorhärtung
treten unerwünschte Emissionen auf. In der AT-PS 309 087 werden Prepregs
aus mit Lösemittelhaltigen Systemen vor imprägnierten Glasfasererzeugnissen
10 hergestellt, die nach der Formgebung zu starren Materialien gehärtet
werden. Hier besteht die Gefahr von Lösemittellemissionen.

Aufgabe der Erfindung war die Bereitstellung eines Verfahrens zur
Herstellung flexibler imprägnierter Schutz-, Hilfs- und Isoliermaterialien
auf Faserbasis für elektrische Zwecke, wie Leiter durch Auftrag
15 eines Überzugs und anschließende Härtung, unter Vermeidung von Emissionen.

Diese Aufgabe kann gelöst werden durch ein
Verfahren zur Herstellung von flexiblen, imprägnierten Schutz-, Hilfs-
und Isoliermaterialien auf Faserbasis, für elektrische Zwecke, durch
20 Aufbringen eines Imprägniermittels auf das zu imprägnierende Material
und anschließende Härtung, das
dadurch gekennzeichnet ist, daß man auf das zu
imprägnierende Material eine lösemittelfreie Imprägniermasse, die einen
oder mehrere olefinisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare
25 Polyester, ein oder mehrere radikalisch polymerisierbare Monomere als
Reaktivverdüner, einen oder mehrere Weichmacher, sowie gegebenenfalls
einen oder mehrere peroxidfreie Radikalinitiatoren enthält, aufbringt
und anschließend eine Härtung mit energiereicher Strahlung, sowie
gegebenenfalls eine weitere Härtung durch Erwärmen vornimmt.
30

Die Imprägniermasse kann einen oder mehrere peroxidfreie Radikalinitiatoren enthalten.
Soll eine Härtung durch energiereiche Strahlung, wie beispielsweise UV-
Strahlung, erfolgen, so ist es zweckmäßig der Imprägniermasse einen
entsprechenden Photoinitiator zuzusetzen. Derartige Photoinitiatoren
35 erübrigen sich, wenn beispielsweise mit Elektronenstrahlung gehärtet wird,
jedoch können auch in diesem Falle Photoinitiatoren angewendet werden.

1 Soll eine Nachhärtung durch Erwärmen nach
erfolgter Anhärtung mit energiereicher Strahlung erfolgen, so ist es
zweckmäßig, Radikalinitiatoren zuzusetzen, die auf Wärme ansprechen.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren wird lösemittelfrei unter Verwendung von
einem oder mehreren olefinisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren
Polyestern als Bindemittel durchgeführt. Als derartige Polyester können
olefinisch ungesättigte Polyesterharze verwendet werden, die auf dem Gebiet
von Überzugsmitteln geläufig sind. Sie können auch Imid-Gruppen enthalten.

10

Beispielsweise werden solche Polyesterharze in der EP-A-0 134 513
beschrieben. Diese ungesättigten Polyester sind beispielsweise

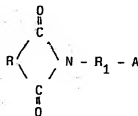
Kondensationsprodukte aus mehrwertigen ungesättigten Carbonsäuren,
15 mehrwertigen Alkoholen und - wenn sie Imid-haltig sind - Aminogruppen
enthaltenden Verbindungen, gegebenenfalls mit einem Anteil an
monofunktionellen Verbindungen. Beispiele für mehrwertige Carbonsäuren
sind Dicarbonsäuren, wie Malein- oder Fumarsäure, Citraconsäure,
Itakonsäure, gegebenenfalls im Gemisch mit gesättigten oder aromatischen
20 Carbonsäuren, wie Bernstein- oder Adipinsäure, Phthalsäure,
Isophthalsäure, Terephthalsäure u.dgl., sowie Tetrahydrophthalsäure,
Endomethylen-tetrahydrophthalsäure, bzw. die entsprechenden Teil- oder
vollhalogenierten Verbindungen (mit flammhemmenden Eigenschaften). Die
Säuren können in Form ihrer Derivate, wie Estern, Halbestern oder Anhydriden
25 eingesetzt werden.

Beispiele für Verbindungen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen,
die ebenfalls verwendet werden können, sind Zitronensäure, Monoethanolamin,
Aminoethancarbonsäure, sowie die entsprechenden drei oder vier CH_2 -Gruppen
30 enthaltenden Aminoalkohole oder Aminocarbonsäuren.

Beispiele für mehrwertige Alkohole zur Herstellung der Polyester sind
grundsätzlich die nach dem Stand der Technik zur Herstellung von
Polyestern verwendeten Verbindungen. Geeignete Diöle

35 sind beispielsweise Glykol, Neopentylglykol, Propylenglykol. Polyole mit 3
oder 4 Hydroxylgruppen sind beispielsweise Glycerin, Trimethylolpropan,
Trimethyloläthan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Tris-ethylisocyanat.

1 Es ist besonders günstig, wenn die ungesättigten Polyester sogenannte
 Imid-haltige ungesättigte Polyester sind, wie sie beispielsweise in
 DE-A-15 70 273, 17 70 386 und 28 56 050, sowie auch in EP-A-0 134 513
 5 beschrieben werden. Derartige Imid-haltige ungesättigte Polyester können
 beispielsweise durch Einkondensieren von Polycarbonsäuren, die zur
 Anhydridbildung und Imidbildung befähigte Aminogruppen aufweisen und mit
 Aminogruppen einen Imidring bilden, hergestellt werden. Beispielsweise
 können bei der Herstellung der vorstehenden ungesättigten Polyester
 10 Tetrahydrophthalsäure bzw. deren Anhydrid, die mit Aminogruppen einen 5-
 gliedrigen Imidring bilden, mit einkondensiert werden. Die Imid-haltigen
 olefinisch ungesättigten Polyester können beispielsweise hergestellt
 werden nach der DE-A-28 56 050, durch Umsetzung von Imidgruppen
 enthaltenden Verbindungen der allgemeinen Formel



15 worin R für einen aromatischen, cycloaliphatischen und/oder aliphatischen
 Rest, an dem die beiden zur Anhydridbildung befähigten Carboxylreste in
 1,2- oder 1,3-Stellung stehen, R₁ eine einfache aliphatische Gruppe mit
 25 1 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellt und A eine Hydroxy- oder
 Carboxylgruppe bedeutet, mit ungesättigten und gegebenenfalls zusätzlich
 gesättigten mehrwertigen Carbonsäuren oder deren Anhydriden und
 Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindungen hergestellt werden. Als
 30 olefinisch ungesättigte und gesättigte mehrwertige Carbonsäuren sowie
 hydroxylgruppenhaltige Verbindungen können beispielsweise solche verwendet
 werden, wie sie vorstehend für die Herstellung der ungesättigten Polyester
 genannt wurden.

1 Allgemein können die ungesättigten Polyester wie die Imid-haltigen
ungesättigten Polyester auch gesättigte und ungesättigte Öle, z.B.
hydroxyfunktionelle Öle, wie Ricinusöl oder carboxyfunktionelle Öle, wie
Maleinstöle, enthalten. Bei den Imid-gruppenhaltigen Verbindungen
5 können z. B. bei deren Herstellung ungesättigte Öle in einer Menge von
5 bis 50 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyesters, eingesetzt
werden.

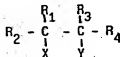
10 Die ungesättigten radikalisch polymerisierbaren Polyester enthalten als
Reaktivverdünner olefinisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare
Monomere.

Als olefinisch ungesättigte Monomere kommen solche infrage, die dem
Fachmann als radikalisch photopolymerisierbar geläufig sind; sie können
15 eine oder mehrere olefinische Doppelbindungen sowie weitere funktionelle
Gruppen enthalten. Besonders geeignet sind Acrylsäure- und Methacrylsäure-
ester sowie Verbindungen mit einer oder mehreren vinylischen oder
allylischen Doppelbindung. Beispiele für monofunktionelle Monomere sind
20 Butyl(meth)acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat
und Butandiolmono(meth)acrylat. Beispiele für difunktionelle Monomere sind
Butandiol-di(meth)acrylat, Hexandiol-di(meth)acrylat und
Dipropylenglykoldi(meth)acrylat. Beispiele für tri- und tetrafunktionelle
Monomere sind Trimethylolpropantri(meth)acrylat und Pentaerythrit-
25 tri- oder -tetra(meth)acrylat. Der hier verwendete Ausdruck (Meth)acrylat
bedeutet Acrylate und/oder Methacrylate.

Beispiele für vinylisch ungesättigte Monomere sind Styrol
und Styrol-derivate, wie Divinylbenzol, p-Methylstyrol und Vinyltoluol.
30 Beispiele für Allylverbindungen sind Diallylphthalat und Pentaerythrit-
tri- oder tetraallylether.

Den erfindungsgemäß verwendeten Imprägniermassen können peroxidfremde
Radikalinitiatoren, wie Photoinitiatoren und thermisch ansprechende
35 Initiatoren zugesetzt werden. Photoinitiatoren können bei Verwendung von
energiereicher Strahlung zugesetzt werden, insbesondere bei Verwendung von
UV-Strahlung.

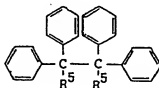
- 1 Als Photoinitiatoren können solche dienen, wie sie auf dem Gebiet der durch energiereiche Strahlen härtbaren Zusammensetzungen üblich sind. Als Photoinitiatoren können beispielsweise solche übliche Initiatoren eingesetzt werden, die im Wellenlängenbereich von 190 bis 400 nm
- 5 absorbieren. Beispiele für derartige Photoinitiatoren sind chlorhaltige Initiatoren, wie chlorhaltige aromatische Verbindungen, z.B. beschrieben in US-A-4 089 815; aromatische Ketone, wie in US-A-4 318 791 oder EP-A-0 003 002 und EP-A-0 161 463 beschrieben; Hydroxyalkylphenone, wie in US-A-4 347 111 beschrieben; Phosphinoxide, wie in EP-A-0 007 086,
- 10 0 007 508 und 0 304 783 beschrieben; wasserlösliche Initiatoren, beispielsweise auf der Basis von Hydroxyalkylphenonen, wie in US-A-4 602 097 beschrieben, ungesättigte Initiatoren, wie OH-funktionelle aromatische Verbindungen, die beispielsweise mit Acrylsäure verestert wurden, wie in US-A-3 929 490, EP-A-0 143 201 und EP-A-0 341 560
- 15 beschrieben; oder Kombinationen von derartigen Initiatoren, wie beispielsweise in US-A-4 017 652 beschrieben. Bevorzugte Beispiele sind 2-Methoxy-2-hydroxypropiophenon, Benzophenon, Thioxantonderivate, Acylphosphinoxide und Michlers Keton.
- 20 Die vorstehend genannten Photoinitiatoren können allein oder im Gemisch eingesetzt werden; beispielsweise sind Kombinationen von Phosphinoxiden mit weiteren üblichen Photoinitiatoren bevorzugt.
- 25 Werden die erfindungsgemäß eingesetzten Imprägniermassen einer teilweisen oder vollständigen Härtung durch Erwärmen unterzogen, so ist es günstig, auf Wärme ansprechende Initiatoren zuzusetzen. Diese können gegebenenfalls zusammen mit Photoinitiatoren eingesetzt werden.
- 30 Beispiele für auf Wärme ansprechende Initiatoren sind C-C-labile Verbindungen, wie sie etwa in der DE-PS-12 19224 beschrieben werden; es handelt sich um 1,2-substituierte Ethane der allgemeinen Formel



- 1 worin R_1 und R_3 aromatische Reste, R_2 ein Wasserstoffatom oder einen
 5 aliphatischen oder aromatischen Rest, R_4 einen aliphatischen oder
 aromatischen Rest und X und Y eine gegebenenfalls blockierte
 Hydroxylgruppe und/oder Halogen bedeuten.

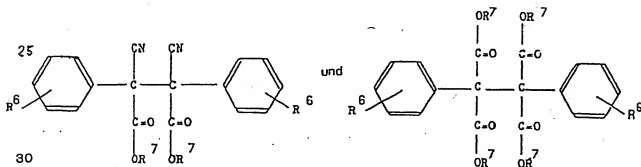
Weitere Beispiele für 1,2-substituierte Ethane, die als Initiatoren für
 die radikalische Polymerisation unter Wärmezufuhr geeignet sind, sind
 solche der allgemeinen Formel

10



- 15 worin $R^5 = \text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CN}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ bedeuten,
 wie beispielsweise von A. Bletzki und W. Krolikowski in Kunststoffe 70
 (1980) 9, Seiten 558 - 562 beschrieben.

- 20 Weitere Beispiele für thermisch aktivierbare Radikalinitiatoren auf der
 Basis von 1,2-substituierten Ethanen sind solche der allgemeinen Formel



30

- 35 worin die Reste R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff, oder eine oder
 mehrere Alkyl- oder Alkoxygruppen, wie Methyl- oder Methoxygruppen
 darstellen können; und worin die Gruppen R^7 unabhängig voneinander

1 Wasserstoffatome oder Alkylgruppen, beispielsweise mit 1 - 4
Kohlenstoffatomen, wie Methylgruppen oder Ethylgruppen, darstellen.
Derartige Verbindungen werden beispielsweise von H. Wolfers in Kunststoffe
68 (1978) 9, Seiten 553 - 555 und von D. Braun in Kunststoffe 69 (1979) 2,
5 Seiten 100 - 104 beschrieben; es handelt sich um handelsübliche
Initiatoren. Eine weitere Gruppe von thermisch aktivierbaren
Radikalinitiatoren sind bifunktionelle Initiatoren vom Typ der cyclischen
Silyl-Pinacol-Ether, wie beispielsweise in Polym. Bull. 16, 95 (1986)
beschrieben.

10 Wie schon für die Photoinitiatoren beschrieben, können auch die thermisch
aktivierbaren Initiatoren als Gemische eingesetzt werden.

15 Die erfindungsgemäß eingesetzten als Bindemittel dienenden ungesättigten
Polyester enthalten einen oder mehrere Weichmacher.

20 Als Weichmacher können z.B. übliche Weichmacher für Kunststoffe verwendet
werden, wie sie im Handel erhältlich sind. Geeignet sind jedoch auch
elastische Polyester, die radikalisch nichtpolymerisierbar sind. Infrage
kommen auch radikalisch polymerisierbare, olefinisch ungesättigte
Polyester die eine höhere Elastizität aufweisen (die elastifiziert sind),
als die als Bindemittel verwendeten ungesättigten Polyester.

25 Als übliche Weichmacher für Kunststoffe sind handelsübliche Weichmacher
geeignet, z.B. Phthalate, wie Diisodecylphthalat; Phosphate, wie
Triphenylphosphat; Fettsäureester, wie Butyloleat oder Butylstearat; und
polymere Weichmacher, wie elastische Polyester, zum Beispiel auf der Basis
30 von Adipinsäure oder Debatinsäure mit Polyolen, wie Diolen. Es können
auch radikalisch einpolymerisierbare Weichmacher eingesetzt werden, wie
Diallylphthalat oder Umesterungsprodukte von Alkylphenoletheralkoholen,
wie Nonylphenol-polyethylenglykol-Derivaten, mit ungesättigten Carbonsäuren,
wie (Meth)acrylsäure oder deren Derivaten.

35

- 1 Als Weichmacher auf der Basis von olefinisch ungesättigten radikalisch
polymerisierbaren elastifizierten Polyestern kommen zum Beispiel solche
infrage, wie sie für die als Bindemittel eingesetzten Polyester definiert
wurden. Elastifiziert bedeutet jedoch, daß die Weichmacher höhere
5 Molekulargewichte aufweisen als die als Bindemittel eingesetzten Polyester.
Das Molekulargewicht der als Bindemittel eingesetzten Polyester liegt
bevorzugt bei einem Zahlenmittel (M_n) von 1000 bis 3000, besonders bevorzugt
bei 1200 bis 2500.
- 10 Das Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_n) der als Weichmacher eingesetzten
ungesättigten Polyester liegt um 500 bis 6000, besonders bevorzugt um 1500
bis 6000 höher, als das der als Bindemittel eingesetzten Polyester. Die
Zahlenmittel der Molekulargewichte (M_n) der als Weichmacher eingesetzten
ungesättigten Polyester liegen bevorzugt bei 1500 bis 10000, besonders
15 bevorzugt bei 3000 bis 60000.

- Die unterschiedlichen Molekulargewichte von als Bindemittel dienenden
Polyestern und als Weichmacher dienenden Polyestern können durch Wahl der
entsprechenden Ausgangsmonomeren mit unterschiedlich hohen
20 Molekulargewichten gesteuert werden, wie zum Beispiel der Polyole und der
Polycarbonsäuren.

- Bevorzugte Beispiele für die als Weichmacher eingesetzten ungesättigten
Polyester sind Imid-haltige, wie sie vorstehend für die als Bindemittel
25 verwendeten Polyester als Beispiele angegeben wurden.

- Die als Weichmacher dienenden ungesättigten Polyester können auch in die
als Bindemittel dienenden ungesättigten Polyester einkondensiert sein.
Hierzu können z.B. die Ausgangsmonomeren beider Polyester miteinander zur
30 Umsetzung gebracht werden. Dies kann z.B. durch Einsatz unterschiedlicher
Polyole und/oder Polycarbonsäuren erfolgen.

- Die üblichen Weichmacher werden z.B. in Mengen von 1 bis 20 Gew.-% bezogen
auf das gesamte Imprägniermittel eingesetzt. Die als Weichmacher dienenden
35 ungesättigten Polyester werden bevorzugt (auch in der einkondensierten
Weise) in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Summe von als
Bindemittel dienendem Polyester und als Weichmacher dienendem Polyester
eingesetzt.

- 1 Die erfindungsgemäßen Imprägniermittel können neben den als Bindemittel dienenden ungesättigten Polyestern auch andere radikalisch polymerisierbare Bindemittel in einer Menge bis zu 50 Gew.-% des als Bindemittel verwendeten Polyesters enthalten. Beispiele für radikalisch polymerisierbare
- 5 Bindemittel sind Oligomere, Prepolymere oder Polymere mit ungesättigten Doppelbindungen, wie (meth)acrylfunktionelle (Meth)acrylpolymeren, Epoxidharz-(meth)acrylate, z.B. Umsetzungsprodukte aus 2 Mol (Meth)acrylsäure und handelsüblichen Epoxidharzen, wie z.B. Epicote[®] 828, Polyester(meth)acrylate, Polyether(meth)acrylate, Urethan(meth)acrylate,
- 10 Amin(meth)acrylate, ungesättigte Polyurethane, Silicon(meth)acrylate und Kombinationen davon. Beispiele für derartige härtbare Produkte sind in den folgenden Literaturstellen beschrieben: Epoxy(meth)acrylate in EP-A-O 033 896, EP-A-O 049 922 und US-A-4 485 123; Urethan(meth)acrylate in EP-A-O 053 749, EP-A-O 209 684 und
- 15 US-A-4 162 274; Polyester(meth)acrylate in EP-A-O 083 666, DE-A-38 10 140, DE-A-38 20 294.

- 20 Zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten radikalisch polymerisierbaren Massen werden die vorstehend genannten Bestandteile mit den Radikalinitiatoren vermischt. Zusätzlich können den radikalisch polymerisierbaren Massen übliche Zusatzstoffe zugefügt werden, wie Pigmente, Streckmittel, Beschleuniger (z. B.
- 25 Metallsalze), Stabilisatoren (z.B. Hydrochinon, Benzochinon), wie sie dem Fachmann auf diesem Gebiet geläufig sind.

- Die erfindungsgemäß zu imprägnierenden Materialien werden mit der einzusetzenden Imprägniermasse imprägniert. Dies kann durch Aufstreichen
- 30 von außen, durch Aufsprühen oder Tränken geschehen. Werden beispielsweise schlauchartige Materialien oder litzentartige Materialien imprägniert, so können diese etwa durch ein Imprägnierbad geführt werden, so daß sie von ihrer Außenseite her imprägniert werden.

- 1 Anschließend an den Imprägniervorgang erfolgt eine Härtung der radikalisch polymerisierbaren Masse zumindest an der Oberfläche des imprägnierten Substrats beispielsweise mittels einer Strahlenquelle, die energiereiche Strahlung emittiert, z.B. einer Strahlenquelle für UV-Licht oder einer Strahlenquelle für
- 5 Elektronenstrahlung. Als Strahlungsquellen können übliche für die UV- bzw. Elektronenstrahlung geeignete Quellen eingesetzt werden. Als Strahlenquelle für UV-Strahlung sind beispielsweise Quecksilber-Hochdruckstrahler und Quecksilber-Mitteldruckstrahler geeignet.
- 10 Das imprägnierte Gewebe wird zur Strahlungshärtung an der Oberfläche der Strahlungsquelle vorbeigeführt. Das Verfahren kann auf diese Weise kontinuierlich durchgeführt werden.
- Anschließend kann noch durch Wärmeenergie ausgehärtet werden.
- 15 Die Härtung durch Wärmeenergie kann mittels üblicher Härtungseinrichtungen durchgeführt werden, beispielsweise einem beheizten Ofen oder durch IR-Strahlung. Die verwendbaren Temperaturen liegen beispielsweise im Bereich von etwa 80 bis 180°C bei Reaktionszeiten, die je nach dem zu härtenden System variieren, beispielsweise von 1 Minute bis zu 180 Minuten.
- 20 Im allgemeinen wird so gearbeitet, daß Imprägniermassen, die in der Wärme flüchtige Materialien enthalten, möglichst vollständig einer Härtung durch energiereiche Strahlung unterworfen werden. Dies gilt insbesondere für Materialien, die niedermolekulare flüchtige Monomere enthalten, wie
- 25 beispielsweise Styrol, Divinylstyrol oder Vinyltoluol.

 Die Substrate, die erfindungsgemäß imprägniert werden können, sind solche auf Faserbasis; die für elektrische Zwecke oder optische Leiter eingesetzt werden, beispielsweise auf der Basis von Glasfasern, Baumwollfasern und Kunststofffasern, wie Polyesterfasern. Diese Fasermaterialien können in verschiedenen Formen vorliegen, beispielsweise als Gewebe, Geflechte, geklöppelte Materialien, Gespinste oder Wicklungen. Ein Beispiel für ein Gewebe ist beispielsweise die sogenannte E-Glasseeide. Derartige Gewebe

30

35

1 werden häufig als Gewebeschläuche eingesetzt, in die ein elektrisch
leitendes Material oder optisch leitendes Material, wie Glasfasern,
eingezogen werden. Es sind jedoch auch Litzen möglich, die bereits einen
elektrischen oder optischen Leiter enthalten, der mit dem Fasermaterial
5 überzogen ist; dieses Fasermaterial kann ein Gewebe sein oder in Form
eines Geflechts oder einer oder mehreren Wicklungen vorliegen. Der
elektrische Leiter oder optische Leiter kann auch eine Zwischen-
Schutzschicht aus beispielsweise Silikonkautschuk enthalten. Die
Fasermaterialien können somit zum Schutz oder zur Isolierung von
10 beispielsweise elektrischen oder optischen Leitern verwendet werden; sie
können jedoch auch in Form von Seilen und Kordeln vorliegen, die
beispielsweise die Zugfestigkeit in gebündelten Kabeln verbessern.

Die erfindungsgemäß erzielten Massen sind flexibel. Durch die
15 erfindungsgemäße Verfahrensweise werden einwandfreie Imprägnierungen
erzielt. Emissionen werden weitgehend vermieden. Hierdurch wird der
Materialverbrauch bei gleicher Imprägnierqualität stark verringert, bzw.
es ergibt sich eine verbesserte Imprägnierqualität bei gleichem
Materialverbrauch. Das Verfahren läßt sich somit in wirtschaftlicher
20 Weise durchführen. Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden
Lösemittelemissionen vermieden, die bei bekannten Verfahren bis zu
80 Gew.-% der Imprägniermasse betragen. Die Emission von Monomeren, die
bei bekannten Verfahren bis zu 20 Gew.-% der Imprägniermittel betragen,
sind bis auf maximal etwa 5 Gew.-% herabgesetzt.

25

30

35

1 Beispiel 1:

Herstellung eines als Weichmacher einsetzbaren elastischen ungesättigten Polyester:

5

Rezeptur:

30 Gew.-Teile (T) Triethylenglykol

35 T Tetrahydrophthalsäureanhydrid

10

22 T Trimellithsäureanhydrid

21 T Ethanolamin

Die vorstehenden Bestandteile werden in einem Reaktionsgefäß unter Rühren und unter einem Inertgas 3 Stunden bei 126 bis 160°C zur Reaktion gebracht.

15

Dann werden 11 T Maleinsäureanhydrid und 25 T Adipinsäure zugesetzt, worauf 4 Stunden bei 160 bis 210°C zur Reaktion gebracht wird und das erhaltene Reaktionswasser kontinuierlich abgezogen wird.

20

Unter Zuhilfenahme von 6 T Xylol wird das restliche Wasser ausgekreist (ca. 7 Stunden bei 190 bis 200°C).

Nach Abdestillieren des Xylols im Vakuum bei 160°C werden 0,5 T Toluhydrochinon (Stabilisator) und nach Abkühlen auf etwa 100°C 60 T Styrol (als Reaktivverdünner) zugesetzt. Man erhält eine klare Lösung mit einer Viskosität von 290 mPa.s (25°C).

25

Beispiel 2:

30

Herstellung eines ungesättigten Polyesters, der als Bindemittel dient und den ungesättigten Polyester-Weichmacher einkondensiert enthält:

Es wird in gleicher Weise gearbeitet wie im vorstehenden Beispiel 1, wobei jedoch folgende Materialien eingesetzt werden:

35

- 1 17 T Tetrahydrophthalsäureanhydrid
- 5 T Trimellithsäureanhydrid
- 12 T Triethylenglykol
- 8 T Monoethanolamin
- 5 14 T Maleinsäureanhydrid
- 6 T Adipinsäure
- 3 T Trimethylolpropan
- 6 T Neopentylglykol
- 0,2 T Toluhydrochinon (Stabilisator)
- 10 60 T Styrol (Reaktivverdünner)

Man erhält wie im Beispiel 1 eine klare Lösung.

Beispiel 3:

15

Herstellung einer Imprägniermasse:

- Die styrolische Lösung eines Gemisches aus einem Isophthalsäurepolyester mit einem Imidpolyester (Herstellung gemäß EP-A-O 134 513) wird gemäß
- 20 folgender Rezeptur mit einem ungesättigten Polyester als Weichmacher (gemäß Beispiel 1) und einem Photoinitiator gemäß folgender Rezeptur versetzt:

- 50 T Imidpolyester
- 25 50 T Isophthalsäurepolyester
- 100 T des ungesättigten Polyesters nach Beispiel 1
- 80 T Styrol
- 0,05 T Hydrochinon (Stabilisator)
- 8 T Photoinitiator: 1-Phenyl-1-hydroxypropionphenon.

30

- Ein Glasgewebeschlauch mit einem Innendurchmesser von 8 mm wird mit einer Geschwindigkeit von 2 m/min. durch die vorstehende Imprägniermasse so
- geführt, daß er nur von außen benetzt wird. Zur Erzielung einer einheitlichen Schichtstärke wird die überschüssige Imprägniermasse mit
- 35 einer entsprechend geformten Düse abgestreift. Der so beschichtete Gewebeschlauch wird mit der gleichen Geschwindigkeit an einer UV-Quelle vorbeigeführt (3 Quecksilbermitteldruckstrahler, Leistung 100 W/cm). Man

- 1 erhält einen gleichmäßig beschichteten flexiblen imprägnierten Glasseidenschlauch.

Beispiel 4:

- 5 Es wurde die gleiche Rezeptur und die gleiche Verfahrensweise wie im Beispiel 3 durchgeführt. Jedoch wurde die Rezeptur durch 7 T eines wärmeaktivierbaren Initiators, Phenylethanderivat nach DE-A-12 19 224, versetzt. Hierdurch konnte die Durchlaufgeschwindigkeit auf das Dreifache
10 erhöht werden, wobei anschließend an die Strahlungshärtung in einem Härtingsofen bei einer Temperatur von 200°C nachgehärtet wurde.

Beispiel 5:

- 15 Es wurde in gleicher Weise gearbeitet wie im Beispiel 4, wobei jedoch kein ungesättigter Polyester als Weichmacher verwendet wurde. Als Weichmacher wurden vielmehr 20 T eines handelsüblichen Weichmachers für Kunststoffe, nämlich Dimethylphthalat, eingesetzt. Man erhielt, wie im Beispiel 4, einen flexiblen gleichmäßig beschichteten Glasfaserschlauch.

20

Beispiel 6:

Rezeptur:

- 25 100 T des ungesättigten Polyesters nach Beispiel 2
20 T Trimethylolpropantriacyrat
0,05 T Hydrochinon (Stabilisator)
2 T Photoinitiator, wie im Beispiel 3,
2 T wärmelabiler Initiator gemäß Beispiel 4.

30

Die aus der vorstehenden Rezeptur hergestellte Imprägniermasse wurde als Basis zur Imprägnierung eines Gewebeschlauchs, wie in den vorstehenden Beispielen beschrieben, verwendet. Auch hier erhielt man einen einwandfrei beschichteten flexiblen Gewebeschlauch.

35

1

5

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von flexiblen, imprägnierten Schutz-, Hilfs- und Isoliermaterialien auf Faserbasis, für elektrische Zwecke, durch Aufbringen eines Imprägniermittels auf das zu imprägnierende Material und anschließende Härtung,
10 dadurch gekennzeichnet, daß man auf das zu imprägnierende Material eine lösemittelfreie Imprägniermasse, die einen oder mehrere olefinisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Polyester, ein oder mehrere radikalisch polymerisierbare Monomere als
15 Reaktivverdünner, einen oder mehrere Weichmacher, sowie gegebenenfalls einen oder mehrere peroxidfreie Radikalinitiatoren enthält, aufbringt und anschließend eine Härtung mit energiereicher Strahlung, sowie gegebenenfalls eine weitere Härtung durch Erwärmen vornimmt.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als olefinisch ungesättigten Polyester einen Imid-haltigen olefinisch ungesättigten Polyester verwendet.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
25 daß man eine Imprägniermasse verwendet, die als radikalisch polymerisierbare Monomere eine oder mehrere Phenylverbindungen und/oder (Meth)acrylverbindungen und/oder Allylverbindungen enthält.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
30 daß man als Radikalinitiatoren peroxidfreie Photoinitiatoren verwendet und mit energiereicher Strahlung härtet.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,
35 daß man als Radikalinitiatoren solche verwendet, die thermisch ansprechen und die Härtung durch Erwärmen vornimmt.

17

- 1 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,
daß man Radikalinitiatoren verwendet, die sowohl auf energiereiche
Strahlung als auch auf Wärmezufuhr ansprechen, oder die Gemische aus
auf energiereiche Strahlung ansprechenden Radikalinitiatoren und auf
5 Wärmezufuhr ansprechenden Radikalinitiatoren sind und daß man die
Härtung durch energiereiche Strahlung und anschließendes Erwärmen
vornimmt.
- 10 7. Verfahren zur Herstellung von imprägnierten Schutz- und
Isoliermaterialien auf Faserbasis für elektrische Zwecke, durch
Aufbringen eines Imprägniermittels auf das zu imprägnierende Material
und anschließende Härtung, dadurch gekennzeichnet, daß man auf das zu
imprägnierende Material eine lösemittelfreie Imprägniermasse, die einen
oder mehrere olefinisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare
15 Polyester, einen oder mehrere Weichmacher und gegebenenfalls einen oder
mehrere thermisch ansprechende, peroxidfreie Radikalinitiatoren enthält,
aufbringt und anschließend eine Härtung mit Elektronenstrahlung
vornimmt und gegebenenfalls weiter durch Erwärmen aushärtet.
- 20 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet,
daß man mit einer Imprägniermasse arbeitet, die zusätzlich acrylisch
und/oder methacrylisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare
Polymere und/oder Oligomere in einer Menge bis zu 50 Gew.-%, bezogen
auf den ungesättigten Polyester, enthält.
- 25 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet,
daß als Weichmacher ein üblicher Weichmacher für Kunststoffe, ein
elastischer Polyester und/oder ein elastifizierter, olefinisch
ungesättigter, radikalisch polymerisierbarer Polyester verwendet wird.
- 30 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als üblicher
Weichmacher ein radikalisch polymerisierbarer Weichmacher verwendet
wird.
- 35

- 1 11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man einen oder
mehrere olefinisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Polyester
verwendet, in die der als Weichmacher dienende elastifizierte
5 olefinisch ungesättigte radikalisch polymerisierbare Polyester bereits
einkondensiert ist.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 und 11, dadurch gekennzeichnet,
daß man als elastifizierten olefinisch ungesättigten Polyester einen
Polyester verwendet, dessen Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_n)
10 um 500 bis 6000, bevorzugt um 1500 bis 6000 höher liegt als das, des
als Bindemittel in der Imprägniermasse verwendeten Polyesters.
13. Verwendung von lösemittelfreien Massen aus einem oder mehreren
olefinisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Polyestern,
15 die ein oder mehrere radikalisch polymerisierbare Monomere als
Reaktivverdünner, einen oder mehrere Weichmacher, sowie gegebenenfalls
einen oder mehrere peroxidfreie Radikalinitiatoren enthalten, als
Imprägniermittel zur Herstellung von flexiblen Schutz-, Hilfs- und
20 Isoliermaterialien auf Faserbasis, für elektrische Zwecke.
14. Verwendung nach Anspruch 13, zur Herstellung von mit Geweben umgebenen
elektrischen Leitern.

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/EP 91/01303

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (In several classification symbols apply, indicate all) * According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. ⁵ : H 01 B 3/42; C 08 L 67/06		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ?		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. ⁵ : H 01 B; C 08 L		
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *		
Category *	Citation of Document, ** with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	EP, A, 186 165 (KANEGAFUCHI) 2 July 1986 --	
A	GB, A, 2 048 910 (SNIA VISCOSA) 17 December 1980 --	
A	US, A, 3 875 094 (S. H. SCHROETER E.A.) 1 April 1975 --	
A	DE, A, 3 146 124 (BROWN BOVERY) 1 June 1983 _____	
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents: ¹⁴</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"A" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
7 October 1991 (07.10.91)		16 October 1991 (16.10.91)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
European Patent Office		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9101303
SA 49161

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The numbers are as contained in the European Patent Office EDP file on the International Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

07/10/91

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-186165	02-07-86	JP-A- 61148265 US-A- 4710420 JP-A- 61275347	05-07-86 01-12-87 05-12-86
GB-A-2048910	17-12-80	DE-A- 3016334 FR-A- 2456120 US-A- 4312978	20-11-80 05-12-80 26-01-82
US-A-3875094	01-04-75	CA-A- 1045266	26-12-78
DE-A-3146124	01-06-83	None	

EP 9101303

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

I. KLASSEIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifizierungssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 H01B3/42 ; C08L67/06		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfobjekt ⁷		
Klassifizierungssystem	Klassifizierungssymbole	
Int.Kl. 5	H01B ; C08L	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfobjekt gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art ¹⁰	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	EP,A,186 165 (KANEKAFUCHI) 2. Juli 1986	
A	GB,A,2 048 910 (SNIA VISCOSA) 17. Dezember 1980	
A	US,A,3 875 094 (S. H. SCHROETER E.A.) 1. April 1975	
A	DE,A,3 146 124 (BROWN BOVERY) 1. Juni 1983	
<p>* Sekundäre Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰ :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" literar. Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"I" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelsfrei erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie angeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Vorbehalt des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für das Fachmann einschlagend ist</p> <p>"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHERENIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Abkürzung des internationalen Recherchenberichts	
07.OCTOBER 1991	16. 10. 91	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Reklamanten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	STIENON P.M.E. <i>Brauer</i>	

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9101303
SA 49161

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

07/10/91

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-186165	02-07-86	JP-A- 61148265 US-A- 4710420 JP-A- 61275347	05-07-86 01-12-87 05-12-86
GB-A-2048910	17-12-80	DE-A- 3016334 FR-A- 2456120 US-A- 4312978	20-11-80 05-12-80 26-01-82
US-A-3875094	01-04-75	CA-A- 1045266	26-12-78
DE-A-3146124	01-06-83	Keine	

EPO FORM 1007

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.